

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 9 月 2 4 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 7 8 2 0 7
Application Number:

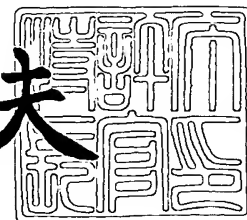
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 7 8 2 0 7]

出 願 人 株式会社ノリタケカンパニーリミテド
Applicant(s): 財団法人名古屋産業科学研究所

2 0 0 3 年 9 月 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【特記事項】 特許法第 3 0 条第 1 項の規定の適用を受けようとする特
許出願

【整理番号】 P020702

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県名古屋市西区則武新町三丁目 1 番 3 6 号 株式会
社ノリタケカンパニーリミテド内

 【氏名】 佐藤 冬季

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県知多郡東浦町緒川丸池台 3 - 2

 【氏名】 平野 眞一

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県名古屋市緑区鳴海町亀ヶ洞 3 2 - 1 1 5

 【氏名】 松原 賢東

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県名古屋市北区山田町 1 - 3 1

 【氏名】 坂本 渉

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県名古屋市天白区平針 1 - 1 4 0 6 - 1 0 2

 【氏名】 余語 利信

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県豊明市新栄町四丁目 1 8 3

 【氏名】 菊田 浩一

【特許出願人】

 【識別番号】 000004293

 【氏名又は名称】 株式会社ノリタケカンパニーリミテド

【特許出願人】**【識別番号】** 598091860**【氏名又は名称】** 財団法人名古屋産業科学研究所**【代理人】****【識別番号】** 100085361**【弁理士】****【氏名又は名称】** 池田 治幸**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 007331**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9712183**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 圧電セラミックス

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 組成式 $(K_xA_{1-x})_y(Nb_{1-z}B_z)O_3$ (但し、A は Na および Bi の少なくとも一方の元素、B は Ta および Ti の少なくとも一方の元素、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$) で表される非化学量論組成のペロブスカイト化合物に所定量の Cu が含まれてなることを特徴とする非鉛系の圧電セラミックス。

【請求項 2】 前記所定量は、前記ペロブスカイト化合物 100 (at. %) に対して 0.2 乃至 1.0 (at. %) の割合である請求項 1 の圧電セラミックス。

【請求項 3】 前記組成式の y の値は、0.9 以上である請求項 1 の圧電セラミックス。

【請求項 4】 前記組成式の z の値は、0.4 以下である請求項 1 の圧電セラミックス。

【請求項 5】 前記 Cu は、 $K_aCu_bNb_cO_d$ 、 $K_eCu_fTa_gO_h$ 、および $K_iCu_jTi_kO_l$ (但し、a 乃至 l はそれぞれ任意の数) の少なくとも一つの化合物として含まれているものである請求項 1 の圧電セラミックス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非鉛系の圧電セラミックスの改良に関する。

【0002】

【従来の技術】

圧電体は電気エネルギーを直接、機械エネルギーに変換可能な材料としてフィルターやアクチュエーターなど、様々な分野で応用されている。現在、圧電材料の主流は、ジルコン酸チタン酸鉛 ($Pb(Zr, Ti)O_3$) を中心とした鉛系ペロブスカイト化合物であるが、鉛 (特に PbO) が有害であることから製造時や廃棄時における環境負荷が高い不都合がある。そこで、これに代わる材料として、例えばニオブ酸カリウムナトリウム ($(K, Na)NbO_3$) 等の組成式 $ANbO_3$ (A はアルカリ金属) で表され

る非鉛系の圧電セラミックスが提案されている(例えば特許文献1参照)。

【0003】

【特許文献1】

特開 2000-313664 号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、一般に、非鉛系圧電材料は、鉛系圧電材料に比べると電気機械結合係数や機械的品質係数等の圧電特性が劣っている。非鉛系圧電材料の中では例えば (K, Na)NbO₃ 等が比較的高い圧電特性を有するが、難焼結材料であることから、緻密で圧電特性の高い圧電体を得るためにはホットプレス等の成形方法を用いる必要がある。そのため、製造コストが高く且つ高い生産性が得られないと共に、圧電体の形状や大きさが著しく限定される問題があった。なお、(K, Na)NbO₃ が難焼結である理由は、アルカリ金属成分 (K, Na) が揮発し易く且つ成分中の KNbO₃ が低融点であるため、異常粒成長が生じ易いので十分に緻密化する程度まで焼成温度を高くすることができない点にある。

【0005】

これに対して、前記特許文献1に記載された発明では、Cu、Li、Taの何れかを添加することにより、上記のANbO₃系非鉛系圧電材料の焼結性を改善し延いては圧電特性を改善している。これらの元素を含む化合物を微量に添加し或いは固溶させると、それが焼結助剤として作用するので、焼結性が高められるのである。しかしながら、上記特許文献1に記載された試験結果によれば、その焼結性の改善に伴い、Cuを添加した場合には比誘電率 ϵ の低下が認められ、LiおよびTaを添加した場合には電気機械結合係数 k_p およびキュリー温度の低下が認められる。しかも、本発明者等が上記元素の添加を追試してみたところ、Cu(例えばCuO)等に焼結性改善の効果は殆ど認められなかった。

【0006】

本発明は、以上の事情を背景として為されたものであって、その目的は、特性が高く且つ生産性の高い非鉛系圧電セラミックスを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

斯かる目的を達成するための本発明の非鉛系圧電セラミックスの要旨とするところは、組成式 $(K_xA_{1-x})_y(Nb_{1-z}B_z)O_3$ (但し、A は Na および Bi の少なくとも一方の元素、B は Ta および Ti の少なくとも一方の元素、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$) で表される非化学量論組成のペロブスカイト化合物に所定量の Cu が含まれてなることにある。

【0008】**【発明の効果】**

このようにすれば、ペロブスカイト化合物の A サイトの元素 (K_xA_{1-x}) よりも B サイトの元素 $(Nb_{1-z}B_z)$ の方が添字 y に応じた量だけ過剰になるため、その焼成時において、過剰の B サイト元素が Cu と反応して $K_aCu_bNb_cO_d$ 、 $K_eCu_fTa_gO_h$ 、および $K_iCu_jTi_kO_l$ (但し、 a 乃至 l はそれぞれ任意の数) 等の副生成物を生じる。そのため、この副生成物によって $(K_xA_{1-x})(Nb_{1-z}B_z)O_3$ の溶融が抑制されると共に粒成長が抑制される結果としてその焼結が促進されるので、アルカリ成分の揮発が問題とならない温度範囲でペロブスカイト化合物の焼結性が高められる。特に、Nb の一部が Ta 等で置換される場合には、低融点である $(K_xA_{1-x})NbO_3$ の割合が少なくなるので、系全体の融点が高められ延いては焼成温度をアルカリ成分の揮発が問題とならない範囲内において高めることができるため、ペロブスカイト化合物の焼結性を一層高めることができる。すなわち、ホットプレス等の特殊な成形・焼成方法を採用する必要が無く常圧焼結が可能となる。また、焼結性が高められることにより緻密化すると共に、副生成物が存在する結果として、圧電特性も高められる。特に、Nb の一部が Ta 等で置換されている場合には、比誘電率が著しく向上する利点もある。上記により、特性が高く且つ生産性の高い非鉛系圧電セラミックスが得られる。

【0009】

因みに、前記特許文献 1 に記載された発明によれば、単に Cu を固溶させるだけでペロブスカイト化合物の焼結性が改善するものとされているが、本発明者等は、B サイト元素の割合が化学量論比よりも過剰である場合に限り、上述したような副生成物が生じて焼結性が改善されることを見出した。本発明は、斯かる知見

に基づいて為されたものである。

【0010】

【発明の他の態様】

ここで、好適には、前記所定量は、前記ペロブスカイト化合物100(at.%)に対して0.2乃至1.0(at.%)の割合である。このようにすれば、Cuの含有量が0.2(at.%)以上であることから、副生成物の生成量が十分に多くなり延いてはペロブスカイト化合物の焼結性が十分に高められると共に、Cuの含有量が1.0(at.%)以下であることから、液相の生成量が適度に留められて高い焼結密度が得られる。一層好適には、Cuの含有量は、0.4(at.%)以上である。また、好適には、Cuの含有量は、0.8(at.%)以下である。

【0011】

また、好適には、前記組成式の y の値は、0.9以上である。このようにすれば、Bサイトの元素(Nb, Ta, Ti等)の過剰量すなわち化学量論比からのずれが適度に留められているので、副生成物の生成量が過剰になって却って圧電特性が低下することが抑制される。一層好適には、 y の値は、0.99未満である。

【0012】

また、好適には、Cuの含有量は0.2(at.%)以上であり、前記 y の値は0.99未満である。すなわち、Bサイト・イオンをAサイト・イオンに対して1(mol%)以上過剰とし、CuOを0.2(at.%)以上添加する事によって、機械的品質係数 Q_m が著しく向上させられると共に、誘電損失 $\tan \delta$ が低く抑制される。

【0013】

なお、前記の副生成物は、Cuの含有量およびBサイトイオンの過剰量 y を調節することによりその生成量を制御できる。副生物の量が少ない場合には、電気機械結合係数 k_p を大きくすることが可能であり、生成量が多い場合には、機械的品質係数 Q_m の値を大きくすることができる。

【0014】

また、好適には、前記組成式の z の値は、0.4以下である。このようにすれば、Ta等が過剰になることに起因して電気機械結合係数等の圧電特性が低下することが抑制されるので、一層高特性の圧電セラミックスが得られる。すなわち、Nb

がTa等で置換されていると焼結性や誘電率が向上するが、他の圧電特性は低下する傾向にある。そのため、誘電率以外の特性が特に問題とならない場合には、 z の値を可及的に大きくすることが望まれるが、他の圧電特性が要求される場合には z の値を焼結性が十分に改善される範囲で小さく留めることが望ましいのである。

【0015】

なお、Cuの固溶量およびBサイトイオンの過剰量 y に加えて、前記組成式の z すなわち KTaO_3 の固溶量を適当に調節することによって、電気機械結合係数 k_p 、機械的品質係数 Q_m 、比誘電率 ϵ 、誘電損失 $\tan \delta$ 、圧電定数などを任意の値に調節することが可能である。すなわち、適用するデバイスに合わせて所望の特性を有する圧電材料を得ることができる。

【0016】

また、好適には、前記Cuは、 $\text{K}_a\text{Cu}_b\text{Nb}_c\text{O}_d$ 、 $\text{K}_e\text{Cu}_f\text{Ta}_g\text{O}_h$ 、および $\text{K}_i\text{Cu}_j\text{Ti}_k\text{O}_l$ (但し、 a 乃至 l はそれぞれ任意の数)の少なくとも一つの化合物として含まれているものである。これらの化合物は $(\text{K}, \text{A})\text{NbO}_3$ の溶融を抑制し延いては異常粒成長を抑制するので、焼成処理の初期に生成され或いは予め化合物として添加されることにより、ペロブスカイト化合物の焼結性が好適に改善される。

【0017】

また、好適には、前記 x の値は、0.5である。すなわち、ペロブスカイト化合物は、 $(\text{K}_{0.5}\text{A}_{0.5})_y(\text{Nb}_{1-z}\text{B}_z)\text{O}_3$ で表されるものが好適に用いられる。 $(\text{K}, \text{A})(\text{Nb}, \text{B})\text{O}_3$ においては、Kの割合が多くなると焼結性が低下する一方、AすなわちNa或いはBiの割合が多くなると圧電性が低下する傾向にある。そのため、 x の値はこれらの兼ね合いで適宜の値が選定されるものであるが、一般的には、0.5程度に設定すると、適度な焼結性および圧電性が得られる。

【0018】

また、前記目的を達成するための圧電セラミックスの製造方法に係る発明の要旨とするところは、組成式 $(\text{K}_x\text{A}_{1-x})(\text{Nb}_{1-z}\text{B}_z)\text{O}_3$ (但し、AはNaおよびBiの少なくとも一方の元素、BはTaおよびTiの少なくとも一方の元素、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$)で表されるペロブスカイト化合物を生成するための主成分と、 $\text{K}_a\text{Cu}_b\text{Nb}_c\text{O}_d$ 、 K_eC

$u_f\text{Ta}_g\text{O}_h$ 、および $\text{K}_i\text{Cu}_j\text{Ti}_k\text{O}_l$ (但し、 a 乃至 l はそれぞれ任意の数) の少なくとも一つの化合物から成る副成分とを含む原料を所定形状に成形して焼成処理を施すことにある。

【0019】

このようにすれば、原料中に含まれる副成分は、 $(\text{K}_x\text{A}_{1-x})(\text{Nb}_{1-z}\text{B}_z)\text{O}_3$ の熔融を抑制すると共に粒成長を抑制し延いてはその焼結を促進するので、アルカリ成分の揮発が問題とならない温度範囲でペロブスカイト化合物の焼結性が高められる。特に、Nbの一部がTa等で置換される場合には、低融点である $(\text{K}_x\text{A}_{1-x})\text{NbO}_3$ の割合が少なくなるので、系全体の融点が高められ延いては焼成温度をアルカリ成分の揮発が問題とならない範囲内において高めることができるため、ペロブスカイト化合物の焼結性を一層高めることができる。すなわち、ホットプレス等の特殊な成形・焼成方法を採用する必要が無く常圧焼結が可能となる。また、焼結性が高められることにより緻密化すると共に、副生成物が含まれる結果として、圧電特性も高められる。特に、Nbの一部がTa等で置換されている場合には、比誘電率が著しく向上する利点もある。上記により、特性が高く且つ生産性の高い非鉛系圧電セラミックスを得ることができる。

【0020】

上記の製造方法は、好適には、組成式 $(\text{K}_x\text{A}_{1-x})_y(\text{Nb}_{1-z}\text{B}_z)\text{O}_3$ (但し、 $0 < y < 1$) で表される非化学量論組成のペロブスカイト化合物が生成されるように調合割合が定められた前記主成分を生成するための第1出発原料と、Cuの供給源となる第2出発原料とを混合する混合工程と、これを仮焼する仮焼工程を含むものである。このようにすれば、仮焼工程において、過剰のBサイトイオンとCuとが反応して前記の副成分を生じるので、ペロブスカイト化合物を生成するための原料およびCuの供給源となる原料を混合するだけで容易に調合をできる利点がある。好適には、第2出発原料はCuOである。

【0021】

また、好適には、前記副成分は、前記化合物の形態、例えば $\text{K}_4\text{CuNb}_8\text{O}_{23}$ 、 $\text{K}_5\text{Cu}_2\text{Nb}_{11}\text{O}_{30}$ 等として前記主成分に添加されるものである。

【0022】

因みに、セラミックスの焼結体密度を向上させるためには様々な添加物を添加するという方法が提案されている。その添加物には、系の粒成長を抑制する事によって焼結性を高めるといふものや、添加物自身の低融点性によって液相を生じさせて焼結を促進するものなどがある。本発明は、前者に属するものであり、例えば、添加物すなわち副成分を予めその形態で添加し、或いは、焼成時に副生物(副成分)が生成されるような調合組成を選ぶことにより、ペロブスカイト化合物の焼結性を高めるものである。

【0023】

なお、本願において、Cuは適宜の態様でペロブスカイト化合物内に含まれることができる。具体的には、例えば、結晶中への固溶や、結晶粒界に存在するもの等が挙げられるが、単一の態様で含まれていても、複数の態様で含まれていても差し支えない。

【0024】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の一実施例を図面を参照して詳細に説明する。

【0025】

図1は、本発明の一実施例の圧電セラミック素子(以下、素子という)10の全体を示す斜視図である。素子10は、例えば20(mm)程度の略一様な直径寸法と1(mm)程度の略一様な厚さ寸法とを有して円板状を成し、例えば超音波アクチュエータ等に用いられる。

【0026】

上記素子10は、(K, Na)(Nb, Ta)O₃例えば(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}(Nb_{0.9}Ta_{0.1})O₃等の非鉛系ペロブスカイト化合物から成るものであって、その(K, Na)(Nb, Ta)O₃の粒界には、K_aCu_bNb_cO_d(a, b, c, dは任意の数)例えばK₄CuNb₈O₂₃やK₅Cu₂Nb₁₁O₃₀、或いはK_eCu_fTag₀h(e, f, g, hは任意の数)例えばK_{5.4}Cu_{1.3}Ta₁₀O₂₉等のCuの化合物が存在している。素子10は、その密度が例えば4.4(g・cm⁻³)程度、相対密度で98(%)程度と緻密で、40(%)程度の電気機械結合係数k_pと、1500程度の機械的品質係数Q_mと、200~300程度の誘電率εと、0.004以下の誘電損失tan δとを有する高特性の圧電体である。

【0027】

上記のような素子10は、例えば、出発原料の調合仕様の他は従来の圧電セラミック素子と同様にして製造されるものであり、以下、その製造方法の概略を説明する。

【0028】

先ず、調合工程においては、出発原料として、 KHCO_3 (或いは K_2CO_3)、 NaHCO_3 (或いは Na_2CO_3)、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 CuO 等を用意し、基本組成が $(\text{K}_x\text{Na}_{1-x})_y(\text{Nb}_{1-z}\text{Ta}_z)\text{O}_3$ (但し、 $0 < x \leq 1$ 、 $0.9 < y < 1$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$)で、 CuO が $0.2 \sim 1.0$ (at.%)となるように秤量する。すなわち、 ABO_3 で表されるペロブスカイト化合物において、Aサイト・イオンに対してBサイト・イオンが過剰となるように調合組成を定めた。具体的には、上記 x 、 y 、 z の値および CuO の量は、後述するように所望とする特性に応じて適宜定められる。次いで、混合工程においては、上記原料をボット等に入れ、エタノールを分散媒として24時間程度、湿式混合する。次いで、仮焼工程においては、混合した原料を大気雰囲気中 900 (°C)程度の最高保持温度で5時間程度、仮焼する。なお、この仮焼粉の組成の均一性を更に高める場合には、混合工程および仮焼工程を再度実施すればよい。次いで、乾燥工程においては、仮焼した原料を 100 (°C)程度の温度で24時間程度、乾燥させた後、例えば#100程度の目開きの篩を通して仮焼粉末を得た。この仮焼工程においては、添加された CuO と過剰のBサイト・イオンとが反応し、例えば $\text{K}_a\text{Cu}_b\text{Nb}_c\text{O}_d$ (例えば $\text{K}_4\text{CuNb}_8\text{O}_{23}$)との組成を有する副成物が生成する。

【0029】

次いで、成形工程においては、上記の仮焼粉末を例えば 50 (MPa)程度の圧力でCIP (冷間静水圧プレス)にて成形する。なお、成形方法は製造しようとする素子10の寸法および形状、特性、或いは原料粉末の性状等に応じて、金型プレス等の適宜の方法を採ればよい。或いは、金型プレスの後、CIPによって成形体の均一性を高めてもよい。次いで、焼成工程においては、例えば $1000 \sim 1150$ (°C)の最高保持温度で成形体を本焼成する。次いで、切削工程においては、焼結体をダイヤモンドカッターで所望の寸法および形状に切削加工することによって前記素子10を得た。この後、必要に応じて、研磨工程において、素子10の両面を

互いに平衡となるように研磨後、Agペーストを焼き付けて圧電体として用いる。

【0030】

なお、上記の焼成工程においては、仮焼粉末からペロブスカイト化合物が生成されるが、このとき、仮焼段階で生成した副成物はペロブスカイト化合物の溶融を妨げ延いては粒成長(特に異常粒成長と称されるもの)を抑制する。すなわち、ペロブスカイト化合物の焼結は、結晶粒界にその粒成長を妨げる物質が存在する状態で進行することとなる。この結果、従来の $(K, Na)NbO_3$ に比較して緻密化が進むので、素子10は、前述したように高い圧電特性を有するのである。

【0031】

要するに、本実施例においては、ペロブスカイト化合物のAサイトの元素(K_xNa_{1-x})よりもBサイトの元素($Nb_{1-z}Ta_z$)の方が過剰となるように、その出発原料の調合割合が決定されると共に、その混合時にCuOも添加されていることから、その仮焼時において、過剰のBサイト元素がCuと反応して $K_aCu_bNb_cO_d$ および $K_aCu_bTa_cO_d$ 等の副生成物を生じる。そのため、成形後の本焼成時には、この副生成物が $(K_xNa_{1-x})(Nb_{1-z}Ta_z)O_3$ の溶融を抑制すると共に異常粒成長を抑制してその焼結を促進するので、アルカリ成分の揮発や $KNbO_3$ の溶融等の不都合が抑制され、その焼結密度が高められ、延いては圧電特性が高められるのである。また、Nbの一部がTaで置換される場合には、低融点である $(K_xNa_{1-x})NbO_3$ の割合が少なくなるので、系全体の融点が高められ延いては焼成温度をアルカリ成分の揮発が問題とならない範囲内において高めることができるため、ペロブスカイト化合物の焼結性を一層高めることができる。

【0032】

ここで、上記の製造方法によって得られた焼結体(素子10)の特性について、前記 x 、 y 、 z およびCuOの添加量を種々変更して評価した結果を説明する。なお、各評価結果において、特に示したものの他の条件は前述した製造方法と同一である。また、特性評価に際しては、例えば100(℃)のシリコンオイル中で3.0(kV/mm)の電界を30分印加して分極処理を施し、室温で24時間放置する事によってエージングした後、日本電子材料工業界標準規格圧電セラミックス振動子の電氣的試験法(EMAS-6100)に従い、インピーダンス・アナライザーを用いた共振反

共振法によって電氣的諸特性の評価を行った。

【 0 0 3 3 】

図 2 は、B サイト・イオンと A サイト・イオンとの比 $y (=A/B)$ と焼結体の密度との関係を $y = 1.05, 1.00, 0.99, 0.98, 0.97, 0.95, 0.90$ の各試料について測定した結果を示したものである。この評価においては、CuO の添加量を 0.2 (wt%) とし、 $x = 0.5, z = 0$ すなわち $(K_{0.5}Na_{0.5})_yNbO_3$ において B サイトの過剰量の影響を調べた。グラフ中に書き込まれた 0.95、1.05 等の数値は各曲線に対応する y の値である。

【 0 0 3 4 】

上記評価結果から明らかなように、 $y = 1.00, 1.05$ すなわち A サイト・イオンが化学量論比(ストイキオ組成)に一致する場合および過剰な場合には、焼結体の密度は約 $4.0 (g/cm^3)$ に留まり、十分に高い密度の焼結体を得ることはできなかった。これに対して、B サイト・イオンが過剰に存在する場合には、焼成温度を適当に選ぶことにより、焼結体の密度が $4.2 (g/cm^3)$ 以上まで向上する。特に、 $y = 0.98$ 以下では、密度が $4.4 (g/cm^3)$ 以上まで向上した。すなわち、CuO を添加すると共に、B サイトを過剰にすることにより、 $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ の焼結性が著しく高められることが明らかとなった。なお、A サイトが過剰の場合も、ストイキオ組成の場合も、作製した焼結体は放置している間に空気中の水分を吸収して潮解したが、B サイト過剰の場合には、潮解は全く見られなかった。

【 0 0 3 5 】

図 3 は、CuO の添加量が Cu 換算で 0.4 (at.%)、 $y = 0.90$ の場合における焼結体の X 線回折パターンを示す図である。このような B サイト・イオンを過剰とした試料では、ペロブスカイト以外に (K, Nb, Cu) 系化合物すなわち副生成物のピークが認められた。なお、図は省略するが、B サイト・イオンが過剰の場合には、種々の y の値に対して同様な回折パターンが得られた。一方、A サイト・イオン過剰やストイキオ組成の試料では X 線回折パターンは図 3 において黒丸で示されるピークのみが認められた。すなわち、ペロブスカイト単相であった。すなわち、所定の量の CuO を添加し、且つ A/B サイト・イオン比を 1 未満とすると、副生成物が生じると共に、焼結体の密度が著しく向上することが明らかである。これは、

仮焼段階で生成した副成分が、本焼成時にペロブスカイトの熔融や粒成長を抑制することによって、焼結性を向上させたためと結論付けられる。

【0036】

図4は、 $y=0.97$ の場合におけるCuOの添加量と密度との関係を示したものである。なお、このグラフにおいて、横軸はCuO添加量をCu換算で表した。図から明らかなように、CuO添加量が0.2(at.%)未満では、相対密度が90(%)程度に留まり、後述するように特性の若干の向上は認められるものの、潮解によって試料が崩壊した。Cu添加量を0.4(at.%)以上にすると、相対密度は98%以上に達し潮解も生じ難くなった。すなわち、 $y=0.97$ の場合においては、CuO添加量はCu換算で0.2(at.%)以上とすることが好ましい。

【0037】

図5、図6は、それぞれ y の値(すなわちA/B)と圧電特性との関係を示したものである。この評価は、CuOの添加効果が十分に大きくなるCu換算で0.4(at.%)添加した際の電気機械結合係数 k_p 、機械的品質係数 Q_m 、比誘電率 ϵ 、および誘電損失 $\tan\delta$ を測定することで行った。図5から明らかなように、 Q_m は $y=0.95$ で、 k_p は $y=0.98$ でそれぞれ極大値を示し、それらの値よりも y が小さくなると特性が低下する傾向が認められる。前述の副生物は、少量では密度を向上させ且つ電気特性に悪影響を及ぼすこともないが、生成量が過剰になると、電気的特性に悪影響を及ぼすものと考えられる。また、図6に示されるように、比誘電率は y の値が小さくなるほど高くなり、誘電損失は $y=0.97$ 程度までは $y=1$ に比較して低下するが、 $y<0.97$ の範囲では、小さくなるほど誘電損失が大きくなる傾向にある。すなわち、誘電損失については、 y を小さくすることは余り好ましくない。

【0038】

なお、上記副生物としては、例えば、 $K_aCu_bNb_cO_d$ ($4\leq a\leq 6$, $1\leq b\leq 2$, $8\leq c\leq 12$, $20\leq d\leq 35$)や $K_eCu_fTa_gO_h$ (e, f, g, h は任意の値、例えば $K_{5.4}Cu_{1.3}Ta_{10}O_{29}$)等の組成が考えられる。図7に、 $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ に $K_4CuNb_8O_{23}$ および $K_5Cu_2Nb_{11}O_{30}$ を添加して焼成した場合のCu換算した添加量と焼結体の密度との関係を示す。図において、Cu換算で0.5(at.%)の $K_4CuNb_8O_{23}$ を添加すると、焼結体の密度は4

.5(g/cm³)程度となった。すなわち、調合組成を $y < 1$ となるように定め且つ CuO を添加することに代えて、 $y = 1$ (化学量論組成) で調合し且つ $y < 1$ のときに生成し得る副生成物である KCuNbO を添加することによっても、(K, Na)NbO₃ の焼結性を改善し、高特性の非鉛系圧電セラミックスを得ることができる。この値は、 y (A/B) = 0.98 として、CuO を Cu 換算で 0.5(at.%) 添加したときに Cu が全て K₄CuNb₈O₂₃ に変化した場合に相当する。なお、CuO が 0.4(at.%) 添加された場合、全ての Cu が K₄CuNb₈O₂₃ に変化したとすると y (A/B) = 0.984 で飽和する。しかしながら、実際には y (A/B) が 0.98 から 0.9 に至るまでの範囲で、(K, Cu, Nb) 系副生物の X 線回折ピークが強まっていることから、生成物は K₄CuNb₈O₂₃ だけではないものと考えられる。

【0039】

図 8 は、K₄CuNb₈O₂₃ を添加した場合の添加量と圧電特性との関係を示したものである。k_p は、K₄CuNb₈O₂₃ を 0.5(at.%) 添加した時点で最大値を示しているが、これは図 5 で y (A/B) = 0.98 付近で生成する量の (K, Cu, Nb) 化合物によって k_p が極大値を示すことと符合する。 y (A/B) = 0.90 の場合、過剰な B サイト・イオンの全てを K₄CuNb₈O₂₃ に変化させるためには、CuO を 2.5(at.%) 以上添加する必要がある。したがって、図 5 に示すグラフにおいては、CuO の添加量が 0.4(at.%) なので、過剰な B サイト・イオンは依然として残っていることになる。

【0040】

一方、図 7 に示す試験結果では、Cu 換算で 2.0(at.%) 以上の K₄CuNb₈O₂₃ を添加すると密度が著しく低下しているが、図 2 において、A/B = 0.90 の試料では大きな密度低下が見られない点から、過剰な B サイト・イオンは焼結性に悪影響を及ぼしていないことになる。図 11 において A/B = 0.97 の試料に CuO を添加することによって Q_m が大きく向上している点、また、図 8 において K₄CuNb₈O₂₃ の添加で Q_m が 1000 以上に増加する点から、過剰 B サイト・イオンの存在下、CuO との反応で生成した副生物が Q_m を劇的に向上させていることが明らかである。

【0041】

なお、図示は省略するが、A/B = 0.98 以下において、比が小さくなるほど (K, Cu, Nb) 系化合物の X 線回折ピークが強くなる。したがって、K₄CuNb₈O₂₃ の他にも K_a

$\text{Cu}_b\text{Nb}_c\text{O}_d$ の組成を有する様々な化合物が生成し、それらも、 $\text{K}_4\text{CuNb}_8\text{O}_{23}$ と同様に系の密度向上に寄与していることが推定される。これらの化合物は主成分である $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ 系の圧電セラミックスと同程度か僅かに低い比誘電率($\epsilon = 300$ 程度)を有すると共に、焼結体中に含まれている量も少ないので、分極処理時などにおける副生物への電界集中もほとんど生じず、電気的特性を低下させることはない。すなわち、密度向上効果に基づく特性改善効果が顕著に得られることとなる。

【0042】

なお、図7では、副生物の添加量が増加してCu換算で0.8(at.%)以上になると、密度の低下や k_p 或いは Q_m の低下が見られる。すなわち、過剰に添加すると、副生物が却って焼結を妨げるものと考えられる。なお、 $\text{K}_a\text{Cu}_b\text{Nb}_c\text{O}_d$ のNbをTaに置換した $\text{K}_{5.4}\text{Cu}_{1.3}\text{Ta}_{10}\text{O}_{29}$ やTiに置換したもの等も同様に密度改善効果が認められた。また、 $\text{K}_e\text{Cu}_f\text{Ti}_g\text{O}_h$ 等を添加しても同様な結果が得られる。

【0043】

図13、図14は、更に KTaO_3 を固溶させた場合におけるその固溶量と圧電特性との関係を示したものである。横軸は $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.99}(\text{Nb}_{1-z}\text{Ta}_z)\text{O}_3$ における z の値に対応する。すなわち、固溶体全体を1とした場合における KTaO_3 の割合(モル比)を表している。これらの図から明らかなように、 KTaO_3 の固溶量の増加にしたがって、最適焼結温度、焼結体の密度が向上する傾向が確認され、 KTaO_3 の固溶が焼結性改善に効果的であることが確認された。図9、図10に、この系における KTaO_3 の固溶割合と相対密度および最適焼結温度との関係を示す。なお、最適焼結温度は、各固溶割合において最も高い相対密度が得られる温度である。また、相対密度は、各々の固溶割合においてその最適焼結温度で焼成したときの値である。これら2つのグラフから明らかなように、固溶割合が多くなるほど相対密度が高くなると共に、最適焼結温度が上昇する。これらの結果は、 KTaO_3 の固溶に伴って、系の融点自体が高まった結果、焼結に必要な高温に加熱可能となり、焼結性が向上したことを反映している。

【0044】

なお、一般に、成分中に不純物が混入すると電気的特性に悪影響を及ぼす場合が多いが、上述の副生物の生成は、逆に系の電気的特性の向上に効果を及ぼした

。図 11、図 12 に $(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}NbO_3$ に CuO を 0～0.4 (wt%) の範囲で添加した場合の電気機械結合係数 k_p 、機械的品質係数 Q_m の変化を示す。これらの値は、系の焼結性向上すなわち図 4 に示される相対密度の上昇に呼応して向上している。特に、機械的品質係数は、 Cu 換算で 0.2 (at.%) を越える CuO の添加量とすることにより著しく高められ、0.4 (at.%) 以上の添加量では 1000 以上の高い値が得られた。また、この系では、図示は省略するが、誘電損失が 0.1 (%) 以下の極めて低い値に抑制される。一方、比誘電率は、200～300 程度の低い値に止まった。

【0045】

図 13～図 15 は、 $KTaO_3$ の固溶割合と電気機械結合係数、機械的品質係数、および比誘電率との関係を表したグラフである。上述したように、 CuO を添加しただけでは比誘電率が低い値に留まるが、 $KTaO_3$ を固溶させると、その割合の増大に伴って比誘電率が上昇する。例えば、固溶割合を 0.3 (mol%) 超にすると、比誘電率が 1000 以上まで高められる。また、電気機械結合係数は、固溶による特性変化は殆ど見られないが、微量固溶させたときには僅かに固溶割合の増大に伴う上昇傾向が見られ、固溶割合が 0.05 のときに極大になる。また、機械的品質係数は、 $KTaO_3$ 固溶量の増大に伴って低下する傾向を有するが、固溶割合が 0.10 程度以下であれば、1000 以上の高い値を維持しており、組成を適当に選択することで、比誘電率や電気機械結合係数、機械的品質係数などが同時に高く維持された系を得ることが可能である。

【0046】

以上、本発明を図面を参照して詳細に説明したが、本発明は更に別の態様でも実施できる。

【0047】

例えば、実施例においては、厚さ寸法が 1 (mm) 程度、直径が 15 (mm) 程度の円板状の素子 10 等に本発明が適用されていたが、素子 10 等の寸法および形状は用途に応じて適宜定められるものである。例えば、角柱状や矩形板状等の素子にも本発明は適用される。

【0048】

また、実施例においては、超音波アクチュエータ用の素子 10 に本発明が適用

されていたが、その他にも圧電セラミック素子が用いられる用途であれば、センサ、フィルタ、振動子、超音波モータ等にも本発明の圧電セラミックスを用いることができる。

【0049】

また、実施例においては、出発原料を混合および仮焼して原料粉末を調製した後、これをCIPによって成形し、焼成処理を施すことによって素子10を製造していたが、成形方法は製造しようとする圧電セラミックスの寸法・形状や用途に応じて適宜変更される。

【0050】

また、実施例においては、 $(K, Na)(Nb, Ta)O_3$ 系圧電セラミックスに本発明が適用された場合について説明したが、同様に $KNbO_3$ 系の難焼結性の固溶体であれば、 $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3-KNbO_3$ や $(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3-KNbO_3$ 等の種々のペロブスカイト系圧電体にも本発明は同様に適用される。

【0051】

また、実施例においては、非化学量論組成で調合し且つCuを添加する場合において、CuはCuOとして添加されていたが、その添加形態は圧電特性に悪影響を与える化合物等が生成されない範囲で適宜変更され、Cuを単体で或いは他の化合物として添加することもできる。

【0052】

また、実施例においては、化学量論組成で調合し且つ副成分(Cuを添加した場合に生成し得る副生成物)を添加する場合において、その副成分が $K_4CuNb_8O_{23}$ および $K_5Cu_2Nb_{11}O_{30}$ 等である場合について説明したが、この副成分の組成も、ペロブスカイト化合物の焼結性を高め且つ圧電特性を低下させない(好ましくは向上させる)範囲で適宜選択されるものである。

【0053】

その他、一々例示はしないが、本発明は、その主旨を逸脱しない範囲で種々変更を加え得るものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の一実施例の圧電セラミック素子を示す斜視図である。

【図 2】

焼成温度と密度との関係を y の値毎に示したグラフである。

【図 3】

焼結体の X 線回折パターンを示す図である。

【図 4】

CuO の添加量と相対密度との関係を示したグラフである。

【図 5】

A/B サイト比と電気機械結合係数および機械的品質係数との関係を示したグラフである。

【図 6】

A/B サイト比と比誘電率および誘電損失との関係を示したグラフである。

【図 7】

副生物を直接添加した場合の添加量 (Cu 換算値) と焼結体の密度との関係を示すグラフである。

【図 8】

$K_4CuNb_8O_{23}$ を添加した場合の添加量と圧電特性との関係を表したグラフである。

【図 9】

$KTaO_3$ の固溶割合と相対密度との関係を示したグラフである。

【図 10】

$KTaO_3$ の固溶割合と最適焼結温度との関係を示したグラフである。

【図 11】

CuO の添加量と電気機械結合係数との関係を示したグラフである。

【図 12】

CuO の添加量と機械的品質係数との関係を示したグラフである。

【図 13】

$KTaO_3$ の固溶割合と電気機械結合係数との関係を示したグラフである。

【図 14】

KTaO₃の固溶割合と機械的品質係数との関係を示したグラフである。

【図 1 5】

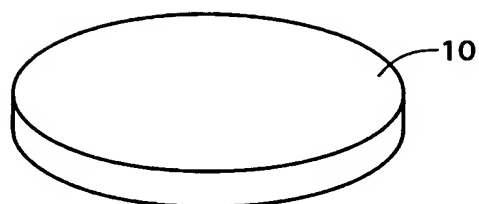
KTaO₃の固溶割合と比誘電率との関係を示したグラフである。

【符号の説明】

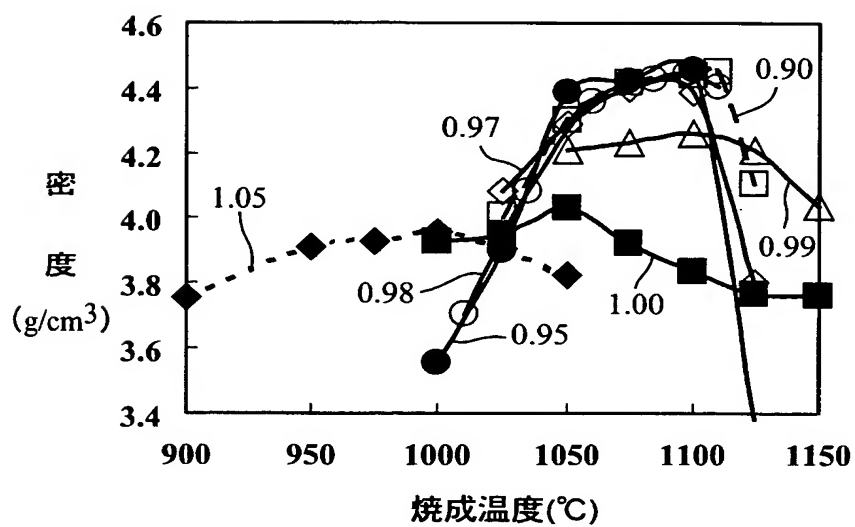
1 0 : 圧電セラミック素子

【書類名】 図面

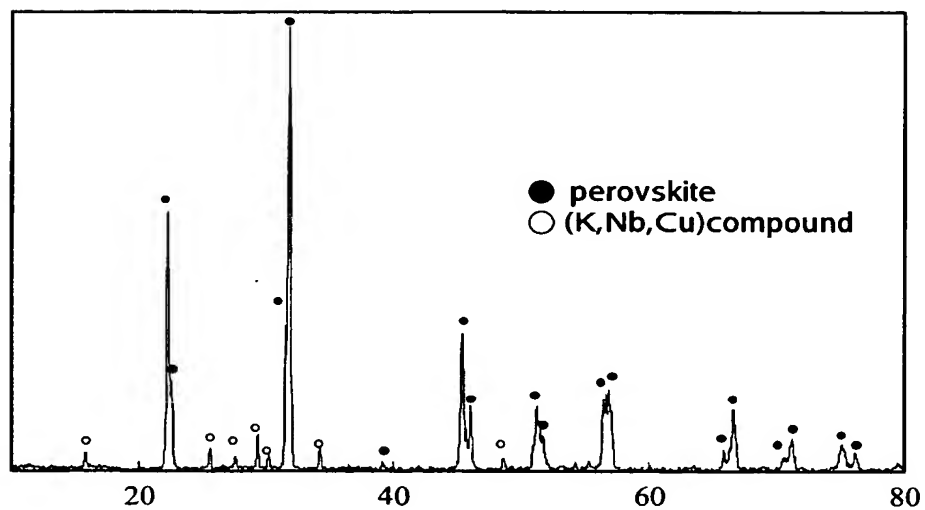
【図 1】



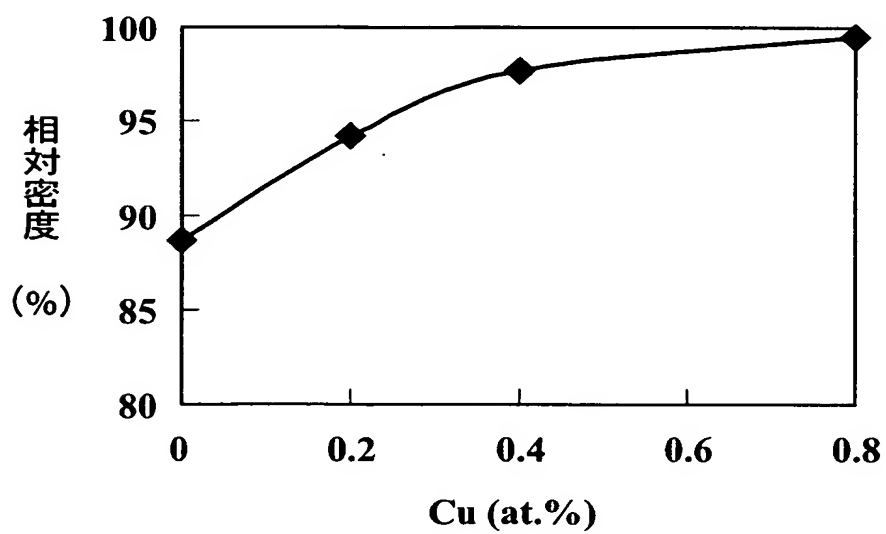
【図 2】



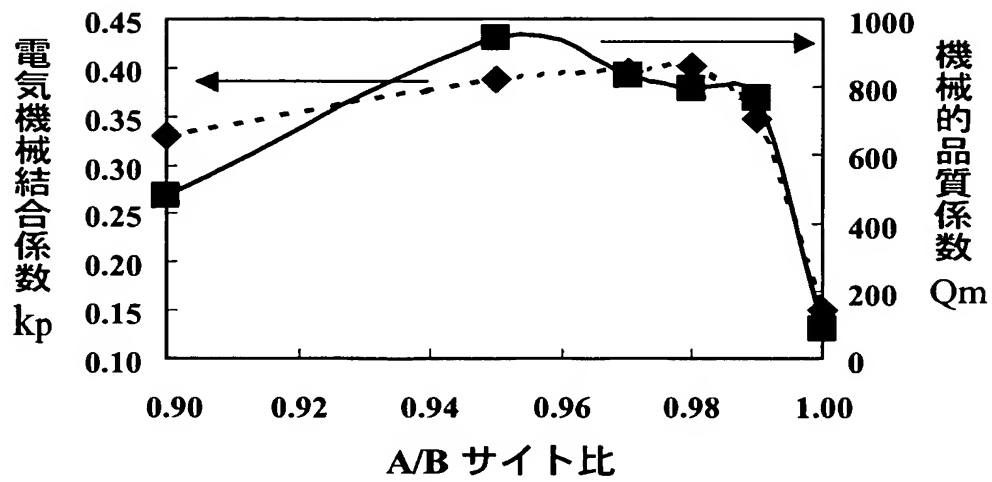
【図 3】



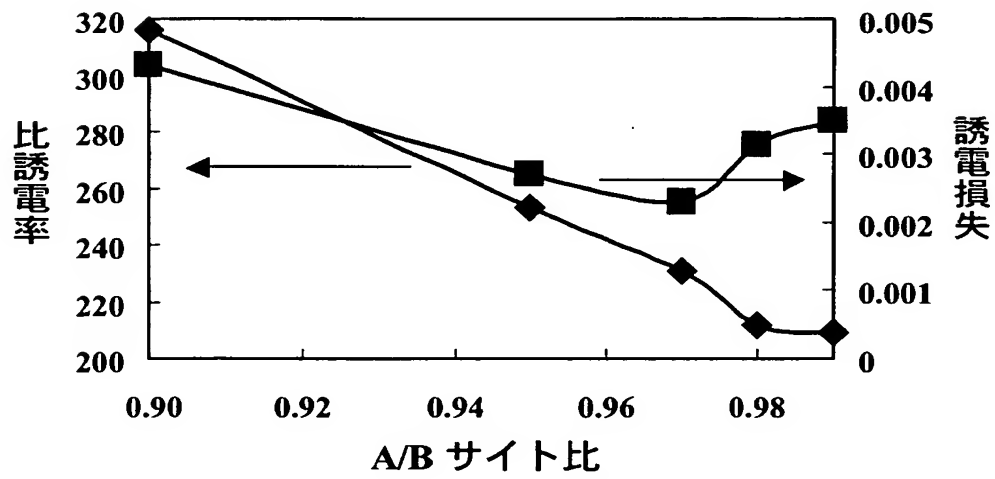
【図 4】



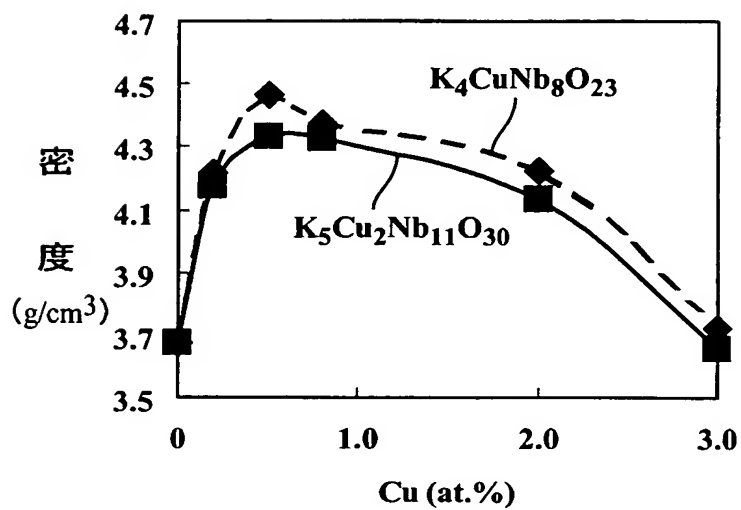
【図 5】



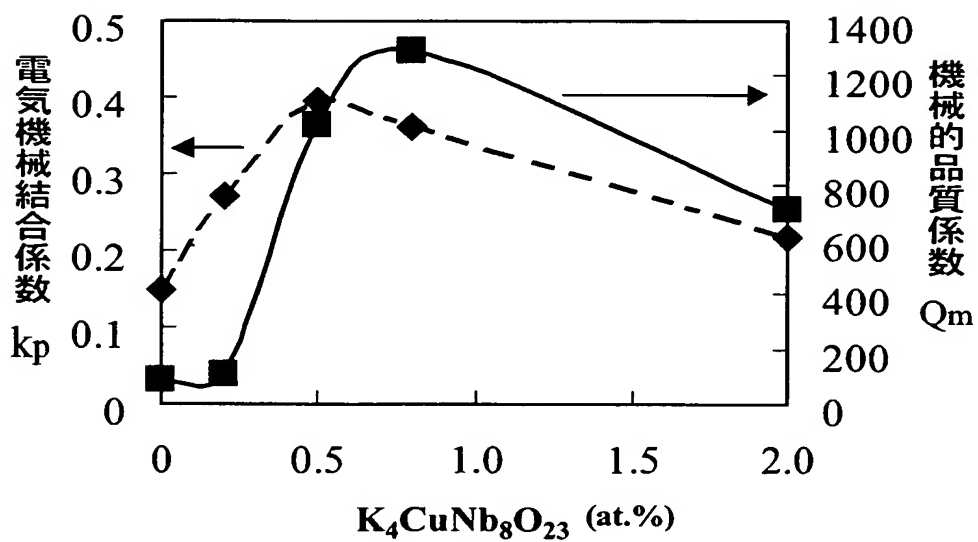
【図 6】



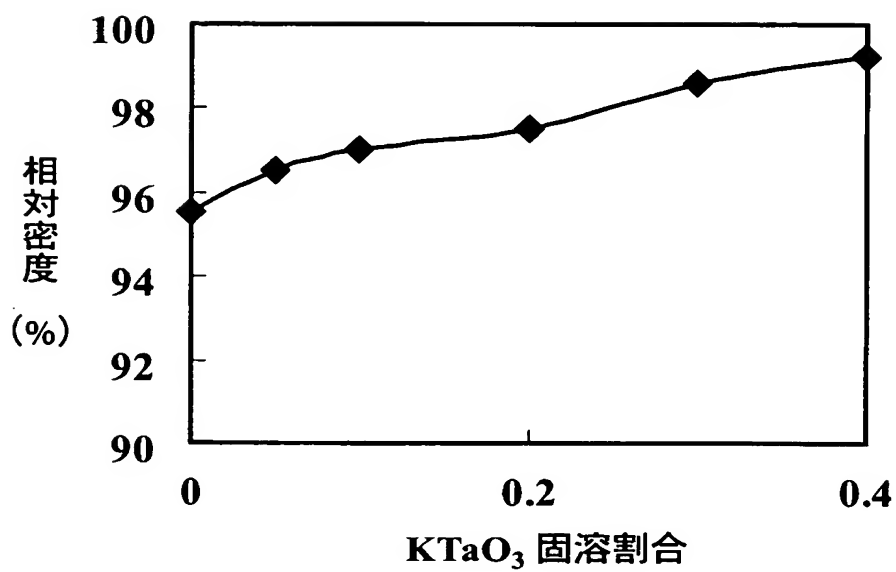
【図 7】



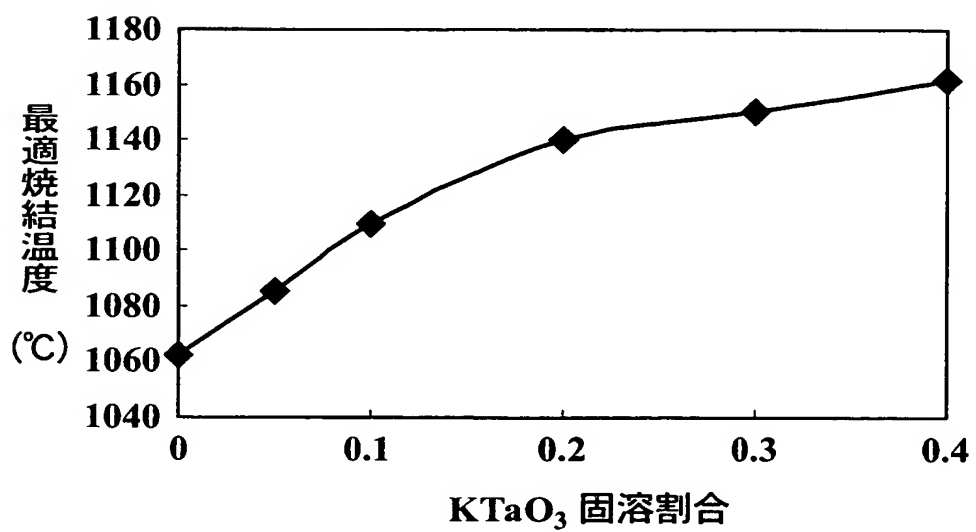
【図 8】



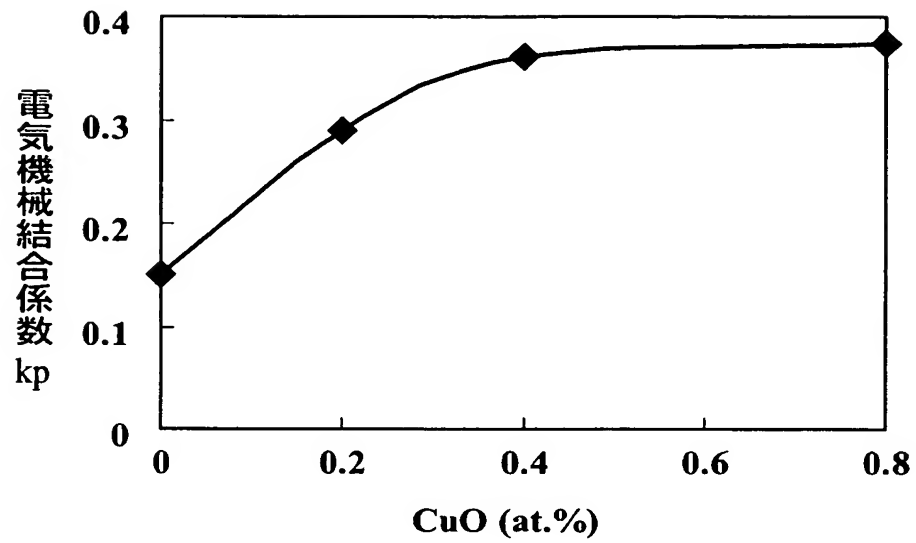
【図 9】



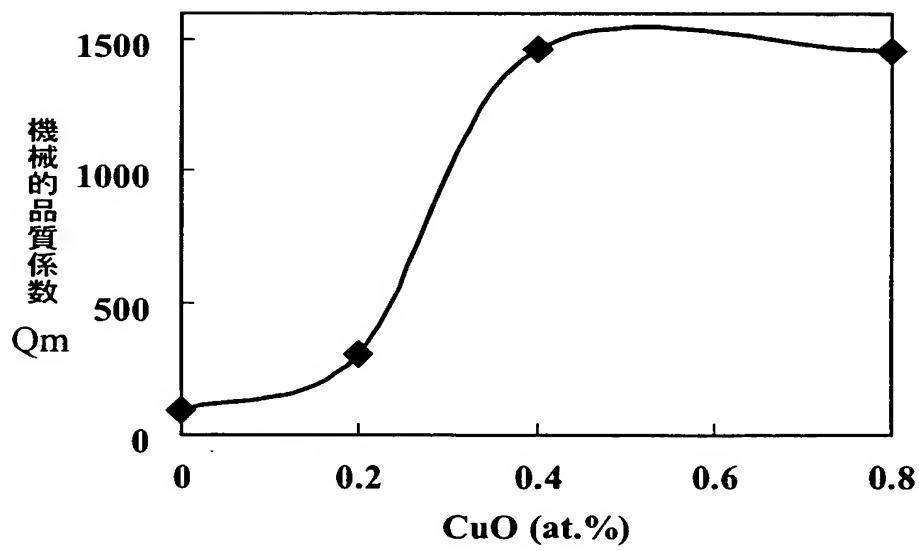
【図 10】



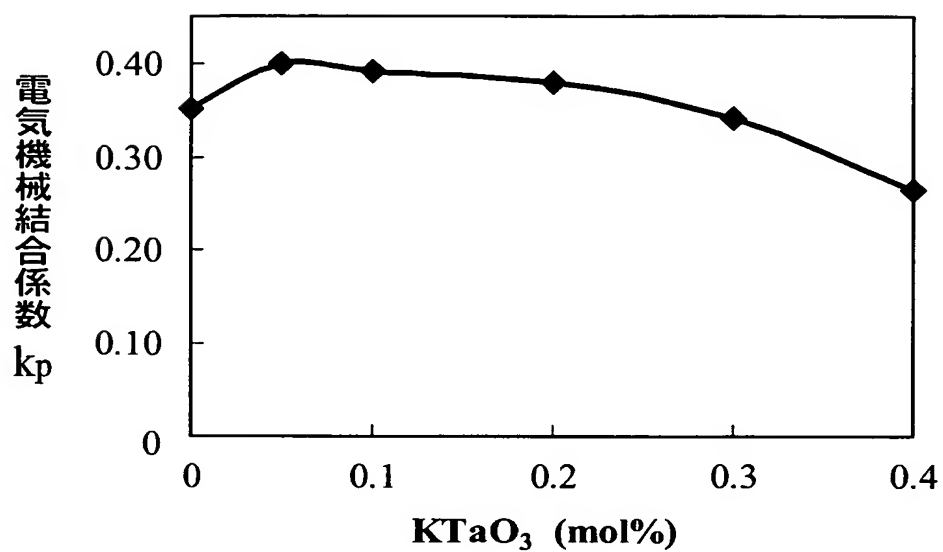
【図 1 1】



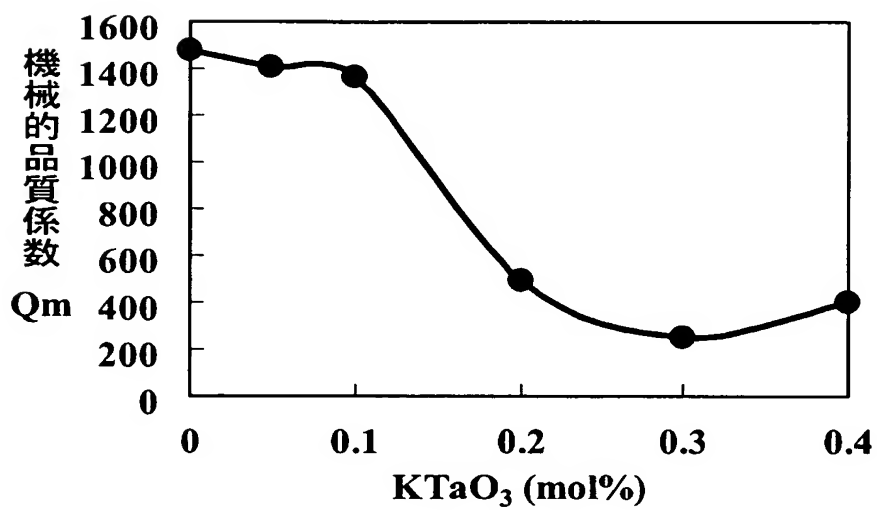
【図 1 2】



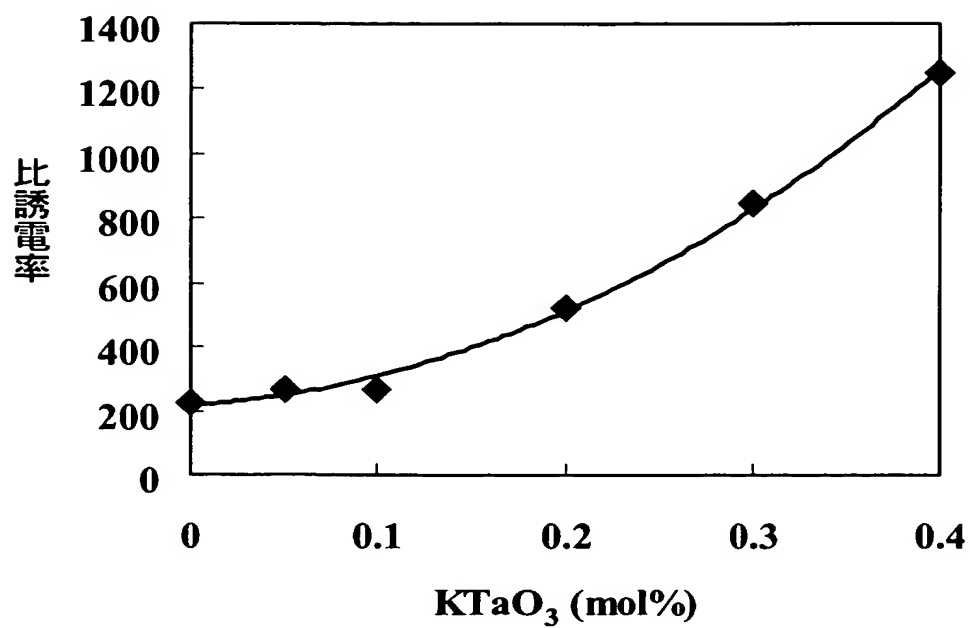
【図 13】



【図 14】



【図 15】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 特性が高く且つ生産性の高い非鉛系圧電セラミックスを提供する。

【解決手段】 ペロブスカイト化合物のAサイトの元素(K_xNa_{1-x})よりもBサイトの元素($Nb_{1-z}Ta_z$)の方が過剰となるように、その出発原料の調合割合が決定されると共に、その混合時にCuOも添加されていることから、その仮焼時において、過剰のBサイト元素がCuと反応して $K_aCu_bNb_cO_d$ および $K_aCu_bTa_cO_d$ 等の副生成物を生じる。そのため、成形後の本焼成時には、この副生成物が(K_xNa_{1-x})($Nb_{1-z}Ta_z$) O_3 の溶融を抑制し且つその異常粒成長を抑制し延いてはその焼結を促進するので、アルカリ成分の揮発や $KNbO_3$ の溶融等の不都合が抑制されてその焼結密度が高められ、延いては圧電特性が高められる。

【選択図】 図 2

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 7 8 2 0 7
受付番号	5 0 2 0 1 4 2 7 1 8 0
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0 0 9 3
作成日	平成 1 4 年 1 1 月 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年 9月24日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 7 8 2 0 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 2 9 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県名古屋市西区則武新町 3 丁目 1 番 3 6 号

氏 名

株式会社ノリタケカンパニーリミテド

特願 2 0 0 2 - 2 7 8 2 0 7

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[5 9 8 0 9 1 8 6 0]

1. 変更年月日

1 9 9 8 年 7 月 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県名古屋市中区栄二丁目 1 0 番 1 9 号

氏 名

財団法人名古屋産業科学研究所